PCT

世界知的所有権機関 国際事務局 特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類7

D06P 3/82, 3/85, 1/44, 3/54, 5/00

A1 (11) 国際公開番号

WO00/29664

(43) 国際公開日

2000年5月25日(25.05.00)

(21) 国際出願番号

PCT/JP99/06431

Ъ

Л

(22) 国際出願日

1999年11月18日(18.11.99)

(30) 優先権データ

特願平10/328222 1998年11月18日(18.11.98) 特願平10/328228 1998年11月18日(18.11.98) 特願平11/275993 1999年9月29日(29.09.99)

(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について)

旭化成工業株式会社

(ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP]

〒530-8205 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 Osaka, (JP)

(72) 発明者;および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ)

義田 潔(YOSHIDA, Kiyoshi)[JP/JP]

〒565-0853 大阪府吹田市春日2-17-1-521 Osaka, (JP)

(74) 代理人

石田 敬, 外(ISHIDA, Takashi et al.)

〒105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号

虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo, (JP)

(81) 指定国 AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM)

添付公開書類

国際調査報告書

(54)Title: BLENDED DYED PRODUCT OF FIBER DYEABLE WITH DISPERSE DYE AND POLYURETHANE FIBER AND DYEING METHOD THEREFOR

(54)発明の名称 分散染料可染型繊維とポリウレタン繊維との混用染色品並びにその染色法

(57) Abstract

A blended product of a fiber dyeable with a disperse dye and a polyurethane fiber having been dyed with a disperse dye which exhibits a fastness to sweat and alkali of 3 degree according to JIS L-0848-A, has high color fastness and has a surface dyeing depth of 20 or less in terms of L value in spectrocalorimetry. The dyed blended product with a polyurethane fiber can be prepared by pretreating a mixed fabric, such as knitted fabric, of a fiber dyeable with a disperse dye and a polyurethane fiber with a dye bath solution containing a polyvalent metal compound and tannic acid prior to dyeing with a disperse dye or by dyeing it using a dye bath containing a poly-valent metal compound and tannic acid together with a disperse dye.

260

(57)要約

類 # Ł な 初 Ó 10 16 冏 # 10 Ü 张 画 β IJ ص R 御 菜 张 採 三 4 米 费 \mathbb{H} # 润 † ∞ 0 h 4 4 ∞ ıK 0 超 羰 V 恒 ₩ λ Ŋ Ŕ 0 7 0 # 4 Ð 超 $\overline{}$ 倒 6 ✓ 110 4) 維 K ŝ 獥 が 4 رہ 胀 型 囡 4 狱 桷 鐝 Ē 囡 釦 H 浆 菜 国 张

4 0 \mathcal{H} $\overline{}$ 個 抽 IJ 刘 ij 10 4 # 維 洭 P 鏃 W 倒 10 歴 张 4 A ٥ 級 扮 Ü 11 10 菜 液 F λ 彻 张 椞 ツ 1 散 张 4 ž 7 数 # 個 1 W # 161 Y 1) 赘 極 Ą 1 せ 鯔 ⟨□ p H λ 倒 1 逦 iK 俄 挆 鱼 7 角 H P Ŋ 洭 呡 * 4 4 維 十 極 せ 7 **(**1 鎌 田 4 洭 1 10 7 H 匯 0 Ю 16 1 俄 7 4 P 繊維 角 和 Ŕ D 16 \Box 光 p λ 倒 θ A 浆 桕 ۷ P D

下(参考情報) Π łÚ ロススンススシセステトタクトトトウク米ウグノ種ジ ため Ŋ ٧ 同定す λ 1V されたPCT加盟国を PK! **メゲンシア** ナンヒリベントウトロナルダケ和リン ラチジャーュールーフトテ・リトアセグンコドガド国 ゴリウシェンルーフト ガセリスリンリルラモモモママギマモキマメニオノニボボイ NO-KROLID>4000X INREXENTOU-CO 頁に掲載 メダン ۸ λ γ ドエスフフガボグガガギギギケ(イアイイ)と目かれ北麓にスペイラグスグガギギギケ(イアイイフィー)また第四とと、インイスンイスンイスング・ジャンファントカドルラドスリーアギ群に、ファインラス・グアー・・ナー・ランド・シー・ク 7 V 国際出願の び見られたのののののののはエーーーニースズズズ ZmoーK4mUmI∑X対はCmulanlork される 7 とと公開

分散染料可染型繊維とポリウレタン繊維との混用染色品並びにその 染色法

技術分野

本発明は分散染料可染型繊維とポリウレタン繊維との混用染色品並びに分散染料による同混用品の堅牢染色方法に関し、詳しくは、優れた発色性、染色堅牢度を有する分散染料可染型繊維とポリウレタン繊維との混用染色品並びに同混用品の分散染料による堅牢染色方法に関する。

背景技術

ポリエチレンテレフタレート繊維に代表される分散染料可染型繊維とポリウレタン繊維との混用布帛を分散染料で染色する場合、ポリウレタン繊維に分散染料が過度に染着するために、染色された混用布帛の染色堅牢度が著しく低下するという問題がある。このため染色した布帛を還元洗浄によって、ポリウレタン繊維に過度に染着している分散染料を除去する必要がある。

ところが、混用染色品中のポリウレタン繊維に過度に染着している分散染料を還元洗浄によって十分に除去することが困難なため、 染色堅牢度において満足のいく混用染色品が得られない。特に、汗 アルカリ堅牢度について、分散染料による染色混用布帛は充分な堅 牢度をもつのものが得られていない。

混用布帛の染色物のドライクリーニング堅牢性についても問題が ある。ドライクリーニング液が著しく汚れ、白場あるいは他繊維に 逆汚染するからである。このドライクリーニング液汚染の原因は、

ホリウレタン繊維中に残存している分散染料にあり、ドライクリーニング液汚染の程度が分散染料の残存濃度にほぼ比例する。このために、分散染料で染色した混用染色物の還元洗浄は、還元剤、アルカリ剤の濃度が通常濃度よりも高められた厳しい条件の下、例えば、各々10g/リットルとする一方、処理温度も90℃と高くするなど、洗浄条件を強化することが必要となる。ところが、カバリングヤーンなどのようにポリウレタン繊維の被覆度合いが高い混用編織物においては、還元洗浄条件がたとえ強化されたとしてもポリウレタン繊維中の分散染料を満足できる程度に除去することができないばかりか、分散染料可染型繊維の発色性が低下し、染色バッチごとの色のバラツキが大きくなってしまう。

そのため、染料として、複素環アゾ系、縮合系分散染料、ジエステル型分散染料といったアリカリ還元洗浄にて分解され易い染料を使用することも行われている。しかし、かかる染料のみでは全てのカラーを出すことは困難であり、また染料価格も高いという問題がある。また、スパンデックスが過度に染色されるため、染色の色出し、色ブレについては何ら改善されておらず、特にアウター、インナー分野での濃色染色品においてはまだ堅牢度性能が十分なものが得られていないのが現状である。

また、スパンデックスへの染色を抑える観点から分散染料可染型 繊維を先に染色し、染色されていないスパンデックスと混用するこ とにより、染色堅牢度の高い混用布帛を得るに至った。

特公昭62-38479号公報には、弾性ポリウレタン繊維を用いる混用製品ではないが弾性ポリエステルフィラメントを含む混用繊維構造物を分散染料で染色した後、タンニン酸、吐酒石水溶液にて処理することにより染色堅牢度、とりわけ洗濯堅牢度を向上する方法が提案されている。しかしながら、弾性ポリエステルフィラメ

ント自身には分散染料が多く残存していることから、ドライクリーニングした場合、ドライクリーニング液を著しく汚染するという問題がある。また、汗堅牢度についても十分に満足のいくレベルではない.

従って、染色堅牢度が高く、ドライクリーニング液汚染が極めて小さく、品質のよい 田布皇は得られていないのが実状である。また、分散染料可染型繊

用布帛は得られていないのが実状である。また、分散染料可染型繊維とポリウレタン繊維との混用布帛ではポリウレタン繊維に分散染料が過度に染着するために分散染料可染型繊維の発色性が低くなり、見栄えの劣る商品しか得られない。

発明の開示

本発明の目的は、耐汗アルカリ、耐洗濯などの湿潤染色堅牢性に優れた分散染料可染型繊維とポリウレタン繊維との混用染色品の提供にある。本発明の他の目的は、分散染料可染型繊維とポリウレタン繊維との混用品を分散染料により、ポリウレタン繊維の染色の抑制下に、所定濃度に堅牢染色する染色方法を提供することにある。

本発明は、分散染料可染型繊維とボリウレタン繊維からなる混用 染色品であって、該混用染色品が少なくとも3級のJIS L-0 848-A法による汗アルカリ堅牢試験法による染色堅牢度を有し 、かつ発色性値Lで表される表面色濃度が20以下を示してなるこ とを特徴とする分散染料可染型繊維とボリウレタン繊維との混用染 色品である。

本発明の分散染料可染型繊維とポリウレタン繊維からなる混用染色品は、少なくとも4級のJIS L-0848-A法の汗アルカリ堅牢度、少なくとも3級のJIS L-0886によるドライクリーニング液汚染値の少なくとも1つを更に満足する湿潤染色堅牢

度を有する染色物であることが好ましい。

本発明の混用染色品が少なくとも4級のJIS L-0848-A法の汗アルカリ堅牢度を有するものである場合、混用品を構成する分散染料可染型繊維が複素環アゾ系、縮合系分散染料、ジエステル型分散染料で染色されていることか望ましい。

本発明の混用染色品において、混用製品に含まれるポリウレタン 繊維の着色度が60以下のであることが望ましい。かくして、本発 明の混用染色品が分散染料で後染めされた混用染色品であっても、 その湿潤染色堅牢度が3級以上に維持することができる。

本発明の混用染色品における分散染料可染型繊維とポリウレタン 繊維の割合は、ポリウレタン繊維が概ね40重量%以下である。混 用の割合は混用品の形態あるいは用途に応じて選択される。残りの 混用成分である分散染料可染型繊維は、その他にウール、綿、絹、 麻、キュプラ、ビスコースレーヨン繊維等が混用されることもあり うる。分散染料可染型繊維とセルロース繊維のごとく分散染料のみ で染色されない複合製品の場合は、分散染料可染型繊維を分散染料 で染色する際に本発明法を適用し、その後にセルロース繊維を直接 染料、反応染料で染色する二浴法を用いることができる。

また、混用品を染色する前にあらかじめ本願発明法を適用し、次いで一浴法または一浴二段法にて染色することにより、本発明でいう染色堅牢度性能に優れた混用品を得ることができる。

本発明の分散染料可染型繊維とポリウレタン繊維との混用品の形態は、糸条の形態であっても、布帛の形態であることもできる。

糸条の形態の例としては、ポリウレタン繊維の裸糸すなわちベア 糸(10~500dtex)を分散染料可染型繊維で被覆した糸条 例えばいわゆるカバリングヤーン(シングル並びにダブルカバリン グ)、合撚糸、コアヤーン、交絡糸等の被覆糸などの形態が挙げら

れる。

一方、布帛の形態の例としては、編物、織物、不織布並びにこれらの複合布帛(例えば、積層布等)がある。具体例として、いわゆる機上混用品があり、製編織時に、ボリウレタン繊維の裸糸(裸糸の場合は編成や製織時、2~4倍程度に伸長させながら)又は被覆糸を機上にて分散染料可染型繊維と引き揃えて、又は合糸して混用して得られる編織物がある。

本発明において混用されるポリウレタン繊維は、ポリテトラメチ レングリコール等のポリエーテルジオールをジオール成分とし、4 . 4 ^ ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネ ートをジイソシアネート成分とし、エチレンジアミン等をジアミン 成分として得られるポリエーテル系ポリウレタン繊維やポリカプロ ラクトンやアジピン酸/1,6ヘキサンジオール/ネオペンチルグ リコールからなるポリエステル等からなるポリエステルジオールと ブタンジオール等の脂肪族ジオール等をジオール成分とし、4,4 ^ ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート をジイソシアネート成分として得られるポリエステル系ポリウレタ ン繊維などから適宜に選択されるポリウレタン系繊維である。ポリ ウレタン繊維には、必要に応じて、金属酸化物、金属水酸化物等の 塩素水劣化防止剤、例えば、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化ア ルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化アルミニウ ム、ハイドロタルサイト類化合物等を単独又は二種以上の混合物が 添加量として好ましくは 0. 1~6.0重量%が含まれていてよく 、その他公知の安定剤、紫外線吸収剤等が含有されていてもよい。

ポリウレタン繊維は、鮮明性の高いブライト糸、あるいは光沢を 抑えたセミダル糸等から用途によって適宜選ばれる。

なお、ポリエステルエーテル弾性繊維との混用品では本発明の目

的が達成されない。後述する比較例に示されているように、ボリエーテル系ボリウレタン繊維の代わりにボリエステルエーテル弾性繊維を用いて染色時にタンニン酸と多価金属化合物を含む染色浴で染色を行ってもボリエステルエーテル弾性繊維への分散染料の染着抑制効果は認められず、染色堅牢度の向上は認められない。

本発明においてポリウレタン繊維に混用されて用いられる分散染料可染型繊維は、ポリエチレンテレフタレート、ポリオキシエチレンベンゾエート、ポリブチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリアクリル、ポリビニルアルコール、アセテート等の分散染料に可染の繊維である。

分散染料可染型繊維は、その単糸デシテックスを特に限定するものではないが 0. 1~6 デシテックス、より好ましくは 0. 5~3 デシテックス、また特に限定はしないが、トータルデシテックスが 10~340 デシテックスでの繊維が好ましく適用される。これらの繊維を用いると染色性及び風合に優れる布帛が得られる。

分散染料可染型繊維の形態は、長繊維でも短繊維でもよく、長さ 方向に均一なものや太細のあるものでもよく、断面形状においても 丸型、三角、L型、T型、Y型、W型、八葉型、扁平、ドッグボーン型等の多角形型、多葉型、中空型や不定形なものでもよい。そして繊維が加工される糸条の形態としては、リング紡績糸、オープンエンド紡績糸等の紡績糸、単糸デシテックスが0.1~6デシテックス程度のマルチフィラメント原糸(極細糸を含む)、甘撚糸~強 撚糸、混繊糸、仮撚糸(POYの延伸仮撚糸を含む)、空気噴射加工糸等がある。

なお、本発明でいう混用品は、本発明の目的を損なわない範囲内でウール、綿、絹に代表される天然繊維やキュプラ、ビスコースレーヨン繊維、ポリアミド繊維等他の繊維を混紡(サイロスパンやサ

*996Z/00 OM PCT/JP99/06431

の用點の等工咁根劑浸空引一トC 3 , (賽點 型 差 夏 申) 點 动 合 剪 , 数交、(等米器財解別異の3米解別高)機品路交、(等1/トマロト

まらきではくころもつのよるより母手

多辦綴型菜匠将菜猪代, お合製の品用掛されら用掛ご的面付が等辦 癩 4 ミ 7 リ 4 、 ス ー ロ 4 ち ら 継 繊 炁 天 浩 一 コ 継 繊 壁 菜 恒 料 菜 遺 代

梁プロ用る構築るいてれる用更常重は継続す ミてじむ スーロハサ

而るも色染る品用面、おオま。るきつやくこるい用き者谷二るも色

予当は二谷一やお谷一でい次、J用園をおたの即発本もりからも3

そいう即発本でよぶろこるも色楽用風な的成付の等継続スーロれせ

。るれる野水品用風オれ曼コ勇率望色菜

セント , はるきがはよこるい用金 縣 熱 1-4をCUモンリキエじ糸 の常画, おご合思るもで跳鱗ハモスエリホ な跳鱗 坚柔 同 | 探 強 代

代數回員申の辦辦ンセリカリホコ詩, う品獎の審邀用ツーホス,一

小湖焼の胡色菜の辮鱗くをしたじれるれち用風の品響るれち來要は

うこるい用き雑郷ハモスエリ先型空息, おコきらるも次要分り初き

ーバストモ・トマ・ージ科楽遺代 、 むる န 蘇 ルモスエリ先 挫 菜良 oい1ま状状

、VI用多([各品商; 襲 拉ーセストゼ] J B J ールケンリンリかえ ス・ブルー56 (C. 1. Disperse Blue 56;例

染料使用量3%om1、浴比50倍、pH6(酢酸にて調整)、分

合([各品商; 螻蛄業工学外効即] J T ー パストモ , 割え例) 修備

エリホも示き上以※08次率引吸のは楽るれる表で(1)たの話下

。そいろうこの辮鱗リモス

(%) 率习观样菜 重量)] × 1 0 0

易染性ポリエステル繊維は、例えば、紡速4000m/分以上で紡糸され、乾熱で220~300℃または湿熱で180~240℃の熱処理を受けたポリエチレンテレフタレートのホモポリマーよりなる繊維や、紡速6200m/分以上で紡糸されたスピンテイクアップ方式のいわゆる高速紡糸繊維が挙げられる。また、前記ポリエチレンテレフタレート繊維に代えて、エチレンテレフタレートを繰り返し単位とした線状重合物で第三成分としてイソフタル酸、スルホン化イソフタル酸のナトリウム塩、ポリエチレングリコール、アジピン酸などを共重合せしめてなる易染性共重合ポリエステルの高速紡糸繊維でもよい。これらのポリエステル繊維には、通常合成繊維に添加される艶消剤、安定剤、制電剤などを含んでいてもよい。

易染性ポリエステル繊維の他の例に、ポリトリメチレンテレフタレート繊維がある。この繊維はトリメチレンテレフタレート単位を主たる繰り返し単位とするポリエステル繊維をいい、トリメチレンテレフタレート単位を約50モル%以上好ましくは70モル%以上、さらには80モル%以上、さらに好ましくは90モル%以上のものをいう。従って、第三成分として他の酸成分及び/又はグリコール成分の合計量が、約50モル%以下、好ましくは30モル%以下、さらには20モル%以下、さらに好ましくは10モル%以下の範囲で含有されたポリトリメチレンテレフタレートを包含する。

ポリトリメチレンテレフタレート繊維は、1500m/分程度の 巻取り速度で未延伸糸を得た後、2~3.5倍程度で延撚する方法 、紡糸-延撚工程を直結した直延法(スピンドロー法)、巻取り速 度5000m/分以上の高速紡糸法(スピンテイクアップ法)の何 れの紡糸方法により製造されたものであってよい。ポリトリメチレ ンテレフタレート繊維には、更にチタン等の艶消剤、リン酸等の安

定剤、ヒドロキシベンゾフェノン誘導体等の紫外線吸収剤、タルク等の結晶化核剤、アエロジル等の易滑剤、ヒンダードフェノール誘導体等の抗酸化剤、難燃剤、制電剤、顔料、蛍光増白剤、赤外線吸収剤、消泡剤等が含有されていてもよい。

なお。ボリトリメチレンテレフタレートは、テレフタル酸又はそ の機能的誘導体と、トリメチレングリコール又はその機能的誘導体 とを、触媒の存在下で、適当な反応条件下に結合せしめることによ り合成される。この合成過程において、適当な一種又は二種以上の 第三成分を添加して共重合ポリエステルとしてもよいし、又、ポリ エチレンテレフタレート等のポリトリメチレンテレフタレート以外 のポリエステル、ナイロンとポリトリメチレンテレフタレートを別 個に合成した後、ブレンドしたり、複合紡糸(鞘芯、サイドバイサ イド等)してもよい。また、添加可能な第三成分としては、脂肪族 ジカルボン酸(シュウ酸、アジピン酸等)、脂環族ジカルボン酸(シクロヘキサンジカルボン酸等)、芳香族ジカルボン酸(イソフタ ル酸、ソジウムスルホイソフタル酸等)、脂肪族グリコール(エチ レングリコール、1,2-プロピレングリコール、テトラメチレン グリコール等)、脂環族グリコール(シクロヘキサンジメタノール 等)、芳香族を含む脂肪族グリコール(1,4-ビス(β-ヒドロ キシエトキシ) ベンゼン等)、ポリエーテルグリコール (ポリエチ レングリコール、ポリプロピレングリコール等)、脂肪族オキシカ ルボン酸(ω-オキシカプロン酸等)、芳香族オキシカルボン酸(P-オキシ安息香酸等)等がある。又、1個又は3個以上のエステ ル形成性官能基を有する化合物(安息香酸等又はグリセリン等)も 重合体が実質的に線状である範囲内で用いることができる。

本発明の混用染色品は、前述した分散染料可染型繊維とポリウレタン繊維とに前述した既知の混用手段を適用して得られる所定の染

色堅牢度を有するあらゆる混用製品の態様を含んでいる。

すなわち本発明の少なくとも3級のJIS L-0848-A法による汗アルカリ堅牢試験法による染色堅牢度を有し、かつ発色性値Lで表される表面色濃度が20以下を示してなる分散染料可染型繊維とポリウレタン繊維との混用染色品は、予め分散染料で染色した分散染料可染型繊維とポリウレタン繊維を混用する方法によるか、未染色の分散染料可染型繊維とポリウレタン繊維の混用製品を分散染料を用いて染色する方法により調製することができる。

前者の方法は、混用に先立って、分散染料可染型繊維が予め所望 色に染色されているか、予め染色した数色の分散染料可染型繊維を 混合するなどしてポリウレタン繊維と混用して所望色の混用品が調 製される。この混用染色物の調製方法では、混用品が分散染料で染 色されることはないので、混用品中のウレタン繊維は分散染料で染 められも、汚染されもせず、容易に少なくとも3級のJIS L-0848-A法による汗アルカリ堅牢試験法による染色堅牢度を有 する混用染色品を調製することができる。しかしながら混用布帛が アウター、インナー、スポーツ分野等で巾広く用いられており、カ ラー展開が必要な場合にはコスト的な不利は免れない。また、ゴム 弾性繊維が白く見える"眼むき"現象の問題があり、品位を低下せ しめる。かかる観点から、未染色の混用品に本発明の染色法を適用 し混用染色品を得ることが好ましい。

未染色の混用品に分散染料染色を適用して本発明の混用染色品を得るには、分散染料染色法のもとで、分散染料が混用品中のポリウレタン繊維が染まらないよう特別な方法を採用することが不可欠である。

本発明者らは、未染色の混用品に分散染料染色法を適用するに際して、多価金属化合物とタンニン酸で処理した後染色するか、ある

. 1 0

いは染色する際に多価金属化合物とタンニン酸を染色浴で染色することによって、分散染料が染色中混用品内のポリウレタン繊維への染着を著しく抑制して、分散染料可染型繊維を選択的に染めて、優れた発色性、染色堅牢度を有する分散染料可染型繊維とポリウレタン繊維との混用染色品が得られることを知った。

前記の知見に基けば、分散染料可染型繊維とポリウレタン繊維の未染色混用品は、分散染料を含む染色において混用品に含まれるポリウレタン繊維への分散染料の染着が顕著に抑制され、かつ染色後の還元洗浄においても、ポリウレタン繊維に染った分散染料が容易に実質的に脱色される。そして、好都合なことに、この機能は、実用染色で汎用される分散染料がその染料の発色化学構造の如何を問わず発揮される。

したがって、本発明の染色方法は、安価で、色のバリエイションが多く、濃染染色し易い使い勝手の良いポピュラーなベンゼンアゾ系分散染料による堅牢染色を可能にする。分散染料のポリウレタン繊維への染着の抑制機能は、複素環アゾ系分散染料、縮合系分散染料、ジエステル型分散染料のように還元洗浄時に脱落しやすいタイプの染料においても、同様に発揮される。

本発明の染色法によれば、分散染料の構造タイプを問わずあらゆる分散染料において、ポリウレタン繊維への染着を著しく低減させることから、還元洗浄時のポリウレタン繊維中の分散染料除去が容易に行え、ポリウレタン繊維への分散染料汚染問題に関わる堅牢度問題が一挙に解決することを可能にする。

本発明の染色法は、通常一般的なベンゼンアゾ系染料のみならず他の分散染料を用いても汗アルカリ堅牢度、ドライクリーニング液汚染が3級以上の混用布帛製品が得られる。加えて、アルカリ易加水分解性染料である複素環アゾ系分散染料、縮合系分散染料、ジエ

ステル型分散染料が用いた場合、汗アルカリ堅牢度、ドライクリーニング液汚染は 4 級以上の極めて堅牢度性能に優れた染色結果を与える。

本発明によれば、アゾ系分散染料を含め複素環アゾ系、縮合系分散染料、ジエステル型分散染料を含む幅広い染料スペクトラムから 染料を用いた当該混用品の堅牢染色を実現することができる。

ここで、多価金属化合物としては、アンチモン系化合物が好ましいが、その他としてはスズ、アルミニウム、亜鉛、バリウム、ビスマス系化合物等を用いることができ、これら多価金属化合物を併用して用いてもよい。アンチモン系化合物としては、酒石酸アンチモン塩が好ましく、酒石酸アンチモンナトリウム、酒石酸アンチモンカリウムがあり、酒石酸アンチモンナトリウムが特に好ましく適用できる。

多価金属化合物の使用量は、好ましくは $0.01\sim1.5\%$ om f、さらに好ましくは $0.02\sim0.5\%$ om f であり、これ未満では本発明の目的達成が不十分になることがあり、これを超えても効果の向上は期待できない。

タンニン酸は、五倍子または没食子から得たタンニンであり、その使用量は製品濃度で好ましくは 0.1~10% omf さらに好ましくは 0.2~5% omf であり、これ未満では本発明の目的達成が不十分になることがあり、これを超えても効果は向上せずコスト面で不経済となる。

多価金属化合物とタンニン酸の使用量の比率は、1:1~1:4 0であり、好ましい比率は1:3~1:20であり、さらに好まし 比率は1:3~10である。

前述した染色前の処理法は、多価金属化合物とタンニン酸を含有 する水溶液中に混用品を浸漬する方法が好ましく、処理温度として

は $4\ 0\sim 1\ 3\ 0$ \mathbb{C} 、特に $6\ 0\sim 1\ 0\ 0$ \mathbb{C} が好ましく、処理時間は、 $1\ 0\sim 4\ 0$ 分が好ましい。この際、処理溶液の p H δ δ δ δ に酢酸 等の δ H 調整剤にて調整しておくのが好ましい。

前処理を経た混用品は、ポリエステル繊維等に通常適用される分散染料による染色条件が適用される。すなわち染色浴としては、例えば分散染料の他に分散均染剤、pH調整剤等を含んだ染料液を用いて、分散染料可染型繊維の染色温度、例えば、 $100\sim135$ ℃、好ましくは $100\sim130$ ℃の温度のもとで $20\sim40$ 分間染色を行う。

使用される分散染料は各種分散染料単独もしくは混合して、有彩 色、無彩色の所望濃度に配合して用いられる。

分散染料としては、一般的には、ベンゼンアゾ系分散染料、例え ば、基本構造が4-二トロ-4′-アミノアゾベンゼンであり、ジ アゾ成分の2および2,6の位置にニトロ基、ハロゲン原子、シア ノ基などを、またカップリング成分の 2′ あるいは 2′, 5′ の位 置にアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アシルアミノ基な どを導入したり、4′のアミノ基をアルキル、ヒドロキシアルキル 、アルコキシアルキル、シアノアルキル、アリル、アラルキル基な どで置換されているモノアゾ、ジスアゾ、ナフタレンアゾ系分散染 料などを等しく適用することができる。複素環アゾ系分散染料、例 えば、ジアゾ成分またはカップリング成分に複素環系の化合物を用 いたものであり、チアゾールアゾ、ベンゾチアゾールアゾ、キノリ ンアゾ、ピリドンアゾ、イミダゾールアゾ、チオフェンアゾ系分散 染料;縮合系分散染料、例えば、C. I. ディスパースイエロー5 4、C. I. ディスパースイエロー64のようなキノリン系分散染 料やC.1.ディスパースイエロー82のようなクマリン系分散染 料やC.Ⅰ.ディスパースイエロー58のようなアミノケトン系分

散染料やC. I. ディスパースレッド356やC. I. ディスパースレッド367のようなベンゾジフラノン系分散染料;ジエステル型分散染料、例えば、C. I. ディスパースレッド278のように化学構造中にジエステル基を含有する分散染料も例示までに挙げられる。

分散染料染色浴に前記多価金属化合物とタンニン酸類を共存させる併用染色法は、ポリエステル繊維に通常使用されている染色条件を用い、染料水溶液中に多価金属化合物とタンニン酸を溶解させ100~135℃、好ましくは100~130℃で染色する方法である。

染色時間はポリウレタン繊維の脆化、コスト面より 20~40分が好ましい。この際の染料水溶液のpHは4~5に酢酸等のpH調整剤で調整しておくのが好ましい。

この際に併用する分散均染剤としては、β・ナフタリンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合体のようなアルキルナフタリン系や多価アルコール脂肪酸エステルのポリアルキレンオキサイド付加物とその硫酸化物を用いるのが好ましい。

本発明においては、混用染色品は染色操作の完了後、熱アルカリ剤存在下に還元洗浄をおこなう。

本発明で用いられるタンニン酸と多価金属化合物の共存浴処理は、分散染料のポリウレタン繊維への染着を抑制し、分散染料可染型繊維への分散染料の分配を促進する作用に着目した処理である。本発明では、タンニン酸と多価金属化合物の共同作用により、分散染料のポリウレタン繊維への染着濃度が著しく抑制されるばかりでなく、ポリウレタン繊維に拡散した分散染料は、染色後の還元洗浄により速やかに分解されポリウレタン繊維中からほぼ完全に除去される。かくして、混用染色物中のしかもポリウレタン繊維の着色度は

、60以下に低下せしめられ、混用染色物の湿潤染色堅牢度を飛躍的に高め、ドライクリーニング液汚染の顕著に低減した分散染料可染型繊維とボリウレタン繊維との混用染色品の調製が可能になる。

本発明の混用品の後染染色法は、分散染料可染型繊維への分散染料の染着率を高め、染料の無駄を低減して、発色性が高く、見栄えのよい混用品の染色物の調製を可能にする外、染色バッチごとの色のバラツキを抑え、染色機の操業率を向上させるという効果もある。なお、ポリウレタン繊維への分散染料の染着量が少ないことから、還元洗浄における還元剤の濃度、アルカリ剤の濃度は、各々1~2g/リットルの条件で十分であり、処理温度も高める必要がなく、還元洗浄条件の強化の必要をとせずに、還元洗浄バッチごとの色のバラツキの発生もなくせる。

なお、本発明に用いる分散染料可染型繊維とポリウレタン繊維との混用品が布帛の場合は、編成、製織後、リラックス精練してから、染色することが好ましい。この場合、精練は60~98℃の温度で、できるだけ布帛をリラックスさせた状態で行うことが布帛の伸縮回復性を高めるなどの理由から好ましい。なお、染色前の形態固定が必要とされる場合は、170~200℃の温度で乾熱でプレセットを行って、還元洗浄後は、常法に従って仕上げ、ファイナルセットをプレセット温度より10℃以上低くしてセットすると好ましい結果が得られる。

本願発明で用いられるタンニン酸と多価金属化合物の共存浴による染色前処理は、分散染料可染型繊維とウール、綿、絹等の天然繊維やキュプラ、ビスコースレーヨン繊維やポリアミド繊維等との混用品やピースダイニング、製品染色において、非常に有効な手段である。前処理品の分散染料染色時のポリウレタン繊維への染着抑制効果は、分散染料染色浴にタンニン酸と多価金属化合物を共存させ

る併用染色法に比べ劣るが、混用布帛の堅牢度性能は十分なものが 得られる。

発明を実施するための最良の形態

. 1)

以下、本発明を実施例などで具体的に説明するが、本発明はこれら実施例などにより限定されるものではない。

なお、実施例および比較例における特性値および評価値は、下記 の測定方法、評価方法よるものである。

[1] 汗アルカリ堅牢度

混用染色品について、JIS L-0848-A法に準じてアルカリ性人工汗液を用いて評価した。試験片の変褪色と添付白布片の汚染の程度をそれぞれ変褪色用グレースケール、汚染用グレースケールと比較して判定した。

〔2〕洗濯堅牢度

混用染色品について、J I S L - 0 8 8 4 A - 2 法に準じて評価した。但し、洗剤はアタック(花王(株)製:商品名) 1 g / リットルで用いた。試験片の変褪色と添付白布片の汚染の程度をそれぞれ変褪色用グレースケール、汚染用グレースケールと比較して判定した。

〔3〕ドライクリーニング液の汚染

混用染色品について、JIS L-0860に準じてドライクリーニング試験を実施し、ドライクリーニング液とドライクリーニング減らの汚れ液を磁器容器に(20m/m×40m/m×10m/m)に8cc採り、液汚染程度を汚染用グレースケールと比較してその色落ち度を判定した。色落ちの少ない良好なものを5級とし、順次1級(色落ちの大きいもの)に判定した。

[4] 染色物中のポリウレタン繊維の着色度

布帛からポリウレタン繊維を抜き取り、その着色度をJIS Z - 8 7 3 0 に準拠し、分光測色計(K o l l m o r g e n 社製、形式マクベスMS-2020)を使用し評価した。着色度 D は、染色前と染色仕上後のポリウレタン繊維の着色度差を示すものであり、Lab表色系において、下記の式により求めた。

$$D = (\Delta L^{2} + \Delta a^{2} + \Delta b^{2})^{1/2}$$

ここにΔLは、染色前のポリウレタン繊維の明度指数Lの測定値から、染色仕上の同指数Lの測定値を差し引いた値である。同様に、Δα、Δbはクロマティクネス指数の両状態における測定値の差を示す。

[5] 染色物の発色性 L 値の測定

染色布帛の表面の色濃度を分光測色計(Kollmorgen社製、形式マクベスMS-2020)を使用してLab表色系におけるL値測定した。L値は低い方が発色性が高い。なお、L値20以下は、濃色染色品であることを示す。

[6] K/S値の測定

染色布帛の表面分光測色計(Kollmorgen社製、形式:マクベスHS-200)を用いて、分光反射率(但し、表面の反射率が最大の測定波長の測定光を用いる)を測定して、下記の式を用いて測定した。式中、Rは反射率($0 < R \le 1$)、KはKubelk Munk吸収係数、Sは散乱係数である。K/S値が大きい方が発色度が大きい。

 $K/S = (1-R)^{2}/2R$

[7] nsp/cの測定

η s p / c は、ポリマーを 9 0 ℃で o - クロロフェノールの溶剤 に 1 g / デシリットルの濃度で溶解し、その後、得られた溶液をオ

ストワルド粘度管に移し35℃で測定し、下記式により算出した。

 $\eta \, s \, p / c = (T / T_{n}) / C$

T:試料溶液の落下時間(秒)

T 。: 溶剤の落下時間(秒)

C:溶液濃度(g/デシリットル)

[8]ポリウレタン繊維及びポリエステルエーテル弾性繊維のデシ テックス測定方法

20℃、相対湿度65%雰囲気下でポリウレタン繊維あるいはポリエステルエーテル弾性繊維を無緊張かつ無荷電で直線状に静置し放縮させる。その後、試料を1000mmの長さで切断したものを10本合わせて秤量し、10000mあたりの重量に換算し、その値をデシテックスとする。

実施例1

 η s p / c = 0. 6 5、T i O 2 0. 4 %含有のポリエチレンテレフタレートを紡糸温度 2 9 0 $\mathbb C$ で紡出し、スピンテイクアップ方式にて巻取速度 7 0 0 0 m / 分で巻取り 5 6 d t e x / 2 4 f の糸条を得た。この糸条は前記した易染性ポリエステル繊維に該当するものであった(染料吸尽率 = 8 9 %)。

この糸条と311dtexのポリエーテル系ポリウレタン繊維(旭化成工業〔株〕製商品名 ロイカSC)を用いて、通常の編成条件で、6コースサテンネット編地(コース密度171ループ数/2.54cm、ウエル密度41ループ数/インチ)を調製した。このポリウレタン繊維限用編地のポリウレタン繊維の混用率は、21%であった。

この混用編地を拡布状で90℃で精錬リラックスしたのち180 ℃でプレセットを行い、下記の染色条件で各々染色した。

染色条件

染料: C. I. ディスパースブルー167 (ベンゼンアゾ

系分散染料) 7% om f

分散均染剤: ニッカサンソルトRM-340(日華化学工業

〔株〕製) 0.5g/リットル

酢酸: 0.5 c c / リットル

酢酸ナトリウム: 1g/リットル

浴 比: 1:20

染色温度、時間: 120℃、30分

なお、染色染浴には表1に示す種々の濃度のタンニン酸(大日本製薬(株)製染色用タンニン酸エキス;純分50%)と酒石酸アンチモンナトリウムを入れ、染色した。

染色完了後、染色機から染色残液を排出し、染色機に水を入れ、温度を70℃まで昇温し、これに下記薬剤を添加して下記の濃度の還元洗浄浴を調製し、染色物に70℃、10分間の還元洗浄を施した。

二酸化チオ尿素: 2g/リットル

苛性ソーダー: 1g/リットル

サンモールRC-700(非イオン洗浄剤;日華化学工業〔株

〕製): 0.5g/リットル

浴 比: 1:30

この還元洗浄後、残液を排出し、温湯および水により染色物を十分にすすぎ洗いした後、160℃、30秒間の乾熱セットで仕上げた。

仕上げ染色物の汗堅牢度、洗濯堅牢度、ドライクリーニング液汚 染性の評価などの結果を第1表に示す。ポリウレタン混用染色物の を構成するポリエーテル系ポリウレタン繊維には、殆ど着色が認め られなかった。

比較例1

実施例1において、染色浴にタンニン酸または/および、酒石酸アンチモンナトリウムの添加を省いて染色することを除いて、ポリウレタン繊維混用編地の染色加工を繰返し、仕上げた。得られた染色仕上げ編地の性状、染色堅牢度を第1表に示す。表1の結果より、本発明の実施例1による染色物は、発色性が高く(特にL値が20以下と低い)、汗アルカリ堅牢度が3級以上と極めて高く、洗濯堅牢度も4級以上と著しく良好であり、ドライクリーニング液汚染が3級以上と商品価値の高いものである。これに対して、比較例1による染色物は、ポリエーテル系ポリウレタン繊維の着色度が60以上と高く、汗アルカリ堅牢度、洗濯堅牢度、ドライクリーニング液汚染性のいずれにについても、実施例の染色物に劣っている。

比較例 2

実施例1において、ポリエーテル系ポリウレタン繊維に換えて、156dtexのポリエステルエーテル弾性繊維(帝人(株)製商品名 レクセ)を用い、通常の編性条件にて、この弾性繊維の混用率が16重量%の6コースサテンネット編地(コース密度177ループ数/インチ、ウエル密度43ループ数/インチ)を調製し、この混用編地を実施例1と同様に染色加工して仕上げた。染色仕上げ編地の性状、染色堅牢度などの測定結果を第1表に示す。比較例2における染色編地のポリエステルエーテル弾性繊維の着色度が60以上と高く、汗アルカリ堅牢度、洗濯堅牢度、ドライクリーニング液汚染性の評価値は、実施例1の染色物よりも劣っている。

第1表 混用染色品の評価結果(実施例1、比較例1及び2)

	タンニン酸 濃度 (%omf)	酒石酸 7/ft/ thl/// 濃度 (%onf)	汗7小小 変褪色	堅牢度 汚 染	洗濯! 変褪色	医牢度	ドライ グリ-ニング 液汚染	発色性 (K/S値)	発色性 (L値)	ポリウンタン 繊維の 着色度 (D)
	0	0	5	2	5	3	2	26. 4	19. 8	67. 2
比較例1	3	0	5	2	5	3	2	26. 3	19. 8	67. 6
	0	0, 3	5	2	5	3	2	26. 4	19. 8	66. 9
	0, 1	0. 01	5	3 - 4	5	4	3	27. 0	19. 2	35, 2
	0. 5	0. 05	5	3 – 4	5	4	3	27. 5	19. 0	25, 1
実施例1	1	0. 1	5	5	5	5	4~5	29. 8	18. 5	2.8
	5	0. 5	5	5	5	5	4~5	29. 8	18. 5	2. 5
	10	1. 5	5	5	5	5	4∼ 5	29. 8	18. 5	1. 5
	0. 1	0. 01	5	2	5	3	2	27. 1	19. 7	66, 6
	0. 5	0. 05	5	2 ~	5	3	2	27. 1	19. 7	66, 8
比較例 2	1	0. 1	5	2	5	3	2	27. 0	19. 7	66, 4
	5	0. 5	5	2	5	3	2	27. 1	19, 7	67. 1
	10	1.5	5	2	5	3	2	26. 9	19. 6	67. 5

実施例2

実施例1で調製したポリウレタン混用の編物を、90 ℃で精錬リラックス処理後180 ℃のプレセットした後、染色に先立ってて、第1表記載の濃度のタンニン酸と酒石酸アンチモンナトリウムと酢酸 0.5 c c / リットルを含有する水溶液に浸漬し、80 ℃で 20 分間処理した。

タンニン浴処理を経た混用編物を次いで下記の条件で各々染色した。染色後は、実施例1と同様の条件にて、還元洗浄の後仕上げ染色物とした。

染色条件

染料: C. I. ディスパースブルー167 (ベンゼンアゾ系分

散染料)

7 % o m f

分散均染剤:ニッカサンソルトRM-340(日華化学工業(

株)製)

0. 5g/リットル

酢酸:

0. 5 c c / リットル

酢酸ナトリウム:

1g/リットル

浴 比:

1:20

染色温度、時間:

120℃、30分

得られた染色物の汗アルカリ堅牢度、洗濯堅牢度、ドライクリーニング液汚染の評価などの結果を第2表に示す。得られた染色物のポリエーテル系ポリウレタン繊維は、染料による着色がほとんど認められなかた。

比較例3

実施例 2 において、染色に先立って、実施例 2 の前処理に代えて第 2 表記載のタンニン酸処理、酒石酸アンチモンナトリウム処理および無処理の編物それぞれに実施例 2 と同様の染色加工を施し、仕上げた。得られた染色物の評価結果を第 2 表に示す。第 2 表に示される結果より、実施例 2 の染色法による染色物は、 L 値が 2 0 以下と発色性が高く、その上汗アルカリ堅牢度が 3 級以上と極めて高く、洗濯堅牢度も 4 級以上と著しく良好であり、ドライクリーニング液汚染の少ない(3 級以上)商品価値の高い染色物が得られた。

一方、比較例3による染色物は、ポリエーテル系ポリウレタン繊維の着色度が60以上と高く、汗アルカリ堅牢度、洗濯堅牢度、ドライクリーニング液汚染性のいずれにおいても実施例2による染色物よりも劣っている。

第2表 混用染色品の評価結果(実施例2、比較例3)

	タンニン酸	酒石酸	汗7小り	堅牢度	洗濯	区年度	F51	発色性	発色性	ポリウレタン ******
	濃度 (%omf)	アンチモン ナトリウム 濃度 (%omf)	変褪色	汚 染	変褪色	汚 染	が-ニング 液汚染	(K/S値)	(L値)	繊維の 着色度 (D)
	0	0	5	2	5	3	2	26. 4	19. 8	63. 5
比較例3	3	0	5	2	5	3	2	26. 4	19. 8	63, 8
	0	0. 3	5	2	5	3	2	26. 4	19. 8	63. 1
	0. 1	0. 01	5	3 – 4	5	4	3	26. 8	19. 3	46. 3
	0. 5	0. 05	5	3 – 4	5	4	3	27. 0	19. 3	30. 5
実施例2	1	0. 1	5	5	5	5	4	28. 1	19, 0	18. 8
	3	0. 3	5	5	5	5	4	28. 1	19. 0	13. 8
	5	0. 5	5	5	5	5	4	28. 1	19. 0	13, 8

実施例3

W型断面を有するポリエチレンテレフタレート56dtex/30f(旭化成工業〔株〕製、商品名テクノファイン)と311dtexのポリエーテル系ポリウレタン繊維(旭化成工業〔株〕製、商品名ロイカSC)を用いて、実施例1と同様の6コースサテンネットを編成し、この混用編地に実施例1と同様のリラックス、プレセットを適用した後、下記の条件にて染色した。

染色条件

染料: C. I. ディスパースブルー167 (ベンゼンアゾ系分

散染料)

7 % o m f

分散均染剤:ニッカサンソルトRM-340

0. 5g/リットル

酢酸:

0. 5 c c / リットル

酢酸ナトリウム:

1g/リットル

タンニン酸:

3 % o m f

酒石酸アンチモンナトリウム: 0. 3% om f

浴 比:

1:20

染色温度、時間:

125℃、30分

染色編地は、染色完了後に実施例1と同様に還元洗浄を行い、1 60℃、30秒間の乾熱セットで仕上げた。

得られた染色物の染色の特性と汗アルカリ堅牢度、洗濯堅牢度、ドライクリーニング液汚染の評価結果を第3表に示す。得られた染色物中のポリエーテル系ポリウレタン繊維は、殆ど着色していなかった。

比較例 4

タンニン酸、酒石酸アンチモンナトリウムを用いずに染色することを除いて、実施例3と同様に繰返えして、編地に染色加工を施し仕上げた。得られた混用染色編地の試験、評価結果を第3表に示す

第3表において、実施例3の染色方法による混用染色物は、発色性が高く、汗アルカリ堅牢度は極めて高く、洗濯堅牢度が著しく良好であり、ドライクリーニング液汚染の少ない商品価値の高いものが得られていることが明らかである。これに対して、比較例4による混用染色物は、ポリエーテル系ポリウレタン繊維の着色度が高く、汗アルカリ堅牢度、洗濯堅牢度、ドライクリーニング液汚染性のいずれにおいても、実施例3の混用染色物よりも劣っている。

第3表 混用染色品の評価結果(実施例3、比較例4)

	タソニン酸、	汗邓州堅牢度		洗濯堅牢度		ドライ	発色性	発色性	ポリウレタン 繊維の
	酒石酸 アンチモン 塩 の併用染色	変褪色	汚 染	変褪色	汚 染	クリーニンク 液汚染	(K/S値)	(L値)	繊維の 着色度 (D)
比較例 4	無	5	2	5	3	2	26. 2	19. 9	65. 5
実施例3	有	5	5	5	5	4~5	30. 9	18, 3	2. 5

実施例 4

染色条件

染料: C. I. ディスパースブルー167 (ベンゼンアゾ系

分散染料) 7% om f

均染剤: ニッカサンソルトRM-340

0. 5g/リットル

酢酸: 0.5 c c / リットル

酢酸ナトリウム: 1g/リットル

タンニン酸: 3 % o m f

酒石酸アンチモンナトリウム: 0.3% omf

浴 比: 1:20

染色温度、時間: 110℃、30分

編地の染色を完了した後、下記の条件で還元洗浄を行った。還元

洗浄した編地は、実施例1と同様に乾熱セットをし仕上げた。

還元洗浄の条件

二酸化チオ尿素:

1g/リットル

苛性ソーダー:

0. 5 g/リットル

サンモールRC-700:

0. 5 g/リットル

浴 比:

1:30

処理温度、時間:

70℃、10分

得られた染色物の汗アルカリ堅牢度、洗濯堅牢度、ドライクリーニング液汚染の評価結果を第4表に示す。この染色物中のポリエーテル系ポリウレタン繊維はほとんど着色していなかった。

比較例 5

実施例 4 において、混用編地をタンニン酸、酒石酸アンチモンナトリウムを用いずに染色する外は、全く実施例 4 と同様に染色加工を施し仕上げた。その結果を表 4 に示す。第 4 表に示されるように、実施例の染色方法による混用染色物は、発色性が高く、汗アルカリ堅牢度が極めて高く、洗濯堅牢度が著しく良好であり、ドライクリーニング液汚染の少ない商品価値の高い染色物である。これに対して、比較例 5 による染色物は、ポリエーテル系ポリウレタン繊維の着色度が高く、汗アルカリ堅牢度、洗濯堅牢度、ドライクリーニング液汚染性のいずれにおいても実施例 4 による染色物より劣っている。

第4表 混用染色品の評価結果(実施例4、比較例5)

	タンニン酸、	汗75切里牢度		洗濯雪	E牢度	ドライ	発色性	発色性	ポリウレタン
	酒石酸 アンチモン 塩 の併用染色	変褪色	汚 染	変褪色	汚 染	クリーニンク 液汚染	(K/S値)	(L値)	繊維の 着色度 (D)
比較例 5	無	5	2	5	3	2	26. 0	20. 0	62. 5
実施例 4	有	5	5	5	5	4 ~ 5	29. 4	18. 7	2. 3

実施例5

 η s p / c = 0 . 8 のポリトリメチレンテレフタレートをポリマー温度 2 6 5 $^{\circ}$ 、 紡糸速度 1 2 0 0 m / 分で溶融紡糸して未延伸糸を得、次いで、ホットロール温度 6 0 $^{\circ}$ 、ホットプレート温度 1 4 0 $^{\circ}$ 、延伸倍率 3 倍、延伸速度 8 0 0 m / 分で延撚して、5 6 d t e x / 2 4 f の延伸糸を得た。この延伸糸の強伸度、弾性率並びに 1 0 % 伸長時の弾性回復率は、各々 3 . 2 c N / d t e x 、 4 5 % 、 2 8 . 4 c N / d t e x 並びに 9 6 %であった。なお、この糸の 1 0 % 伸長時の弾性回復率は、試料に 0 . 0 1 1 g / d t e x の初 荷重をかけ、毎分 2 0 %の伸びの一定割合の速度で伸ばし、伸度 1 0 %になったところで今度は逆に同じ速度で収縮させて、応力一歪曲線を画き、収縮中、応力が初荷重と等しい 0 . 0 1 1 g / d t e x にまで低下した時の残留伸度(L)を求めて、下式により算出して得た値である。

10%伸長時の弾性回復率(%)

 $= (10 - L) / 10 \times 100$

このポリトリメチレンテレフタレート糸と311dtexのポリエーテル系ポリウレタン繊維(旭化成工業(株)製 商品名 ロイカSC)を用いて、通常の編成条件にて6コースサテンネット編地(コース密度171ループ数/インチ、ウエル密度41ループ数/

インチ)を作製した。この混用編地のポリウレタン繊維の混率は、 2 1%であった。

この混用編地を、拡布状で 9 0 ℃で精錬リラックスしたのち 1 7 5 ℃でプレセットした後、下記の条件で各々染色した。

染色条件

染 料: C. I. ディスパースブルー167 (ベンゼンアゾ

系分散染料)

7 % o m f

分散均染剤: ニッカサンソルトRM-340(日華化学工業

〔株〕製)

0. 5g/リットル

酢酸:

0. 5 c c / リットル

酢酸ナトリウム:

1g/リットル

浴 比:

1 : 2 0

染色温度、時間:

110℃、30分

なお、各々の染色において上記の各々の染浴に表 6 に示す種々の 濃度のタンニン酸(大日本製薬 〔株〕製染色用タンニン酸エキス) と酒石酸アンチモンナトリウムを添加して染色を行った。

各々染色を完了した後、染色機から染色残液を排出してから、染色機に再び水を入れ、温度を70℃まで昇温してから、これに下記薬剤を添加し、下記の濃度の還元洗浄液を調整して、染色物に70℃、10分間の還元洗浄を適用した後、残液を排出し、温湯および水により染色物を十分にすすぎ洗いを施したのち160℃、30秒間の乾熱セットで仕上げた。

還元洗浄液の条件

二酸化チオ尿素:

2g/リットル

苛性ソーダー :

2 g/リットル

サンモールRC-700(非イオン洗浄剤;日華化学工業〔株

〕製):

0. 5g/リットル

WO 00/29664

PCT/JP99/06431

浴 比:

1:30

得られた染色物の汗アルカリ堅牢度、洗濯堅牢度、ドライクリーニング液汚染の評価結果を第5表に示す。得られた染色物中のポリエーテル系ポリウレタン繊維は、ほとんど着色していなかった。

比較例6

実施例 5 において、タンニン酸、酒石酸アンチモンナトリウムを併用しないで染色する、あるいは表 5 に示すそれぞれの濃度を単独で併用して染色する以外は、実施例 5 と同様に染色加工を施し仕上げた。得られた仕上げ染色物の評価結果を第 5 表に示す。

第5表の結果より、実施例5の染色法による染色物は、発色性が高く、汗アルカリ堅牢度が極めて高く、洗濯堅牢度が著しく良好であり、ドライクリーニング液汚染の少ない商品価値の高いものが得られていることが明らかである。これに対して、比較例6による染色物はポリエーテル系ポリウレタン繊維の着色度が高く、汗アルカリ堅牢度、洗濯堅牢度、ドライクリーニング液汚染性のいずれにおいても実施例5による染色物よりも劣っている。

第5表 混用染色品の評価結果(実施例5、比較例6)

	タンニン酸	酒石酸	汗7肋リ	堅牢度	洗濯	堅牢度	F51	発色性	発色性	ポリウレタン
	濃度 (%omf)	アンチモン ナトリウム 濃度 (%omf)	変褪色	汚 染	変褪色	汚 染	がテニングを表表	(K/S値)	(L値)	繊維の 着色度 (D)
	0	0	5	2	5	3	2	26. 8	19. 7	66, 3
比較例 6	3	0	5	2	5	3	2	26. 8	19. 7	66. 9
	0	0. 3	5	2	5	3	2	26. 8	19. 7	66, 0
	0. 1	0. 01	5	3 – 4	5	4	3	27. 6	19. 2	30. 9
	0. 5	0. 05	5	3 – 4	5	4	3	27. 9	19. 1	24. 5
実施例 5	1	0. 1	5	5	5	5	4~5	30. 1	18. 6	2.7
	3	0. 3	5	5	5	5	4~5	30. 4	18. 4	2. 4
	5	0. 5	5	5	5	5	4~5	30. 4	18. 4	2. 4

実施例6

実施例1で編成した6コースサテンネットを実施例1と同様にリラックス、プレセットの後、①~③の染料を別々にそれぞれ用いて下記の条件にて染色した。

染色条件:

染料:①ディスパーゾール ブラック T-532(ジエステル型分散染料) 14% om f

②ダイアニックス ブルー HR-FS (複素環アゾ系

分散染料)

10% om f

③C. I. ディスパース レッド (縮合系分散染料)

15% om f

分散均染剤: ニッカサンソルトRM-340

0. 5g/リットル

酢酸: 0.5 c c / リットル

酢酸ナトリウム:

1 g/リットル

タンニン酸:

3 % o m f

酒石酸アンチモンナトリウム:

0.3% omf

浴 比:

1 : 2 0

染色温度、時間:

1 2 0 ℃、3 0分

染色完了後、実施例1と同様に還元洗浄を行い、160℃、30 秒間の乾熱セットで仕上げた。

得られた染色物の汗アルカリ堅牢度、洗濯堅牢度、ドライクリーニング液汚染の評価結果を第6表に示す。得られた染色物に含まれるポリエーテル系ポリウレタン繊維は、ほとんど着色していなかった。

比較例7

実施例 6 において、タンニン酸、酒石酸アンチモンナトリウムを用いずに染色する以外は、実施例 6 と全く同様の染色加工を適用して染色仕上げ編地を得た。第 6 表にされる結果より、実施例 7 の染色方法による染色物は、発色性が高く、汗アルカリ堅牢度が極めて高く、洗濯堅牢度が著しく良好であり、ドライクリーニング液汚染の少ない商品価値の高いものが得られているが、対照の比較例 7 による染色物はポリエーテル系ポリウレタン繊維の着色度、汗アルカリ堅牢度、洗濯堅牢度、ドライクリーニング液汚染性のいずれにおいても本発明による染色物よりも劣っている。

第6表 混用染色品の評価結果(実施例6、比較例7)

		タソニン酸、	汗7加り	堅牢度	洗濯雪	医牢度	F51	発色性	まりウレタン
		酒石酸 アンチモン 塩 の併用染色	変褐色	汚 染	変褐色	汚 染	クリーニンク 液汚染	(L値)	繊維の 着色度 (D)
	①シュステル 型 分散染料	無	5	3	5	3~4	2~3	15. 4	60. 6
比較例7	②複素環7/系 分散染料	無	5	3	5	3~4	2~3	23, 4	60. 2
	③縮合系 分散染料	無	5	3	5	3~4	2~3	24. 6	60. 3
	①シュステル 型 分散染料	有	5	5	5	5	4~5	14. 3	2. 1
実施例 6	②複素環形系 分散染料	有	5	5	5	5	4~5	19. 2	2. 5
	③縮合系 分散染料	有	5	5	5	5	4~5	19. 9	2. 3

実施例7

実施例1で編成した6コースサテンネットを実施例1と同様にリラックス、プレセットしてから、下記条件にて染色した。なお、各く染色浴に添加される多価金属化合物は、第7表に示す。

染色条件

染料: ダイアニックス ネービー プルー(200) (ベンゼン

アゾ系分散染料) 3%omf

分散均染剤: ニッカサンソルト 8000(日華化学工業〔

株〕製;多価アルコール脂肪酸のポリアルキレ

ンオキサイド付加物とその硫酸化物)

1 g/リットル

酢酸: 0.5 c c / リットル

酢酸ナトリウム: 1g/リットル

タンニン酸:

1 % o m f

多価金属化合物:

0.08% omf

浴 比:

1:20

染色温度、時間:

120℃、30分

染色完了後、実施例1と同様に還元洗浄を行い、160℃、30 秒間の乾熱セットで仕上げた。

得られた染色物の汗アルカリ堅牢度、洗濯堅牢度、ドライクリーニング液汚染の評価結果を第7表に示す。得られた染色物内のポリエーテル系ポリウレタン繊維は、殆ど着色していなかった。

比較例8

実施例 7 において、第 7 表に示すような多価金属を用いずに染色するすることを除いて、編地を実施例 7 と同様に染色加工を施し仕上げた。仕上げ編地の評価結果を第 7 表に示す。

第7表の結果から、実施例7の染色方法による染色物が、対照の 比較例8による染色物と比べて、発色性が高く、汗アルカリ堅牢度 が高く、洗濯堅牢度が良好であり、ドライクリーニング液汚染の少 ない商品価値の高いものが得られていることが明らかである。

第7表 混用染色品の評価結果(実施例7、比較例8)

	多価金属	汗でルカリ	堅牢度	洗濯雪	区牢度	ドライ	発色性	まりウレタン
	化合物	変褪色	汚 染	変褪色	汚 染	クリーニンク 液汚染	(L値)	繊維の 着色度 (D)
比較例8	無	5	2 - 3	5	3	2~3	20. 2	62. 4
	塩化スス(II)	5	5	5	5	4 ~ 5	18. 5	7. 6
	塩化アルミニウム (III)	5	4	5	4 — 5	4	18. 6	11.4
実施例7	塩化亜鉛	5	4	5	4 - 5	4	18. 6	12. 3
	塩化ビスマス (III)	5	4	5	4 - 5	4	18. 7	13. 1
	水酸化川如	5	4	5	4 - 5	4	18. 9	13. 6

実施例8

ジアセテート繊維83dtex/21f(三菱レーヨン〔株〕製商品名リンダ)とポリエチレンテレフタレート56dtex/24fをZ方向に800T/Mの撚りをかけながら合撚し、この合撚糸を経糸に用い(経糸密度148本/インチ)、ポリエチレンテレフタレート167dtex/48fと33dtexのポリエーテル系ポリウレタン繊維(旭化成工業〔株〕製 商品名 ロイカSC)をドラフト2.5倍でZ方向に1200T/Mで合糸追撚し、この糸を緯糸に用い(緯糸密度77本/インチ)2/1の綾組織にて織物を調製した(ポリウレタン繊維の混率は2%)。

次いで、この混用織物を 8 0 ℃で精錬した後、 1 8 0 ℃でプレセットを行い下記の条件にて染色した。

染色条件:

染料: C. I. ディスパースブルー167

6 % o m f

均染剤:ニッカサンソルトRM-340

0. 5 g/リットル

酢酸: 0.5 c c / リットル

酢酸ナトリウム: 1g/リットル

タンニン酸: 0.3% om f

酒石酸アンチモンナトリウム: 0.2% om f

浴 比: 1:15

染色温度、時間: 130°C×30分

染色織物は、下記の還元洗浄処理を適用した後、180℃、30 秒間の乾熱セットをし仕上げた。

還元洗浄

ハイドロサルファイト: 2 g/リットル

ソーダ灰: 3 g/リットル

ビスノールUP-10((一方社油脂〔株〕製):

1g/リットル

浴 比: 1:60

処理温度、時間: 80℃、20分

得られた染色物の汗アルカリ堅牢度、洗濯堅牢度、ドライクリーニング液汚染の評価結果を第8表に示す。得られた染色物中のポリエーテル系ポリウレタン繊維はほとんど着色していなかった。

比較例9

実施例 8 において、タンニン酸、酒石酸アンチモンナトリウムを用いずに染色する以外は、実施例 8 と全く同様に染色加工を施し仕上げた。第 9 表の評価結果で示されるように、実施例 9 の染色方法による染色物が、比較例 9 による染色物と比べて、発色性が高く、汗アルカリ堅牢度、洗濯堅牢度が高く、ドライクリーニング液汚染の少ない商品価値の高いものが得られることが明らかである。

第8表 混用染色品の評価結果(実施例8、比較例9)

	ダンニン酸、	汗アルカリ	堅牢度	洗濯雪	区牢度	ドライ	発色性	ポリウレタン 繊維の 着色度 (D)
	酒石酸 アンチモン 塩 の併用染色	変褪色	汚 染	変褪色	汚 染	クリーニンク 液汚染	(L値)	
比較例 9	無	5	2 - 3	5	3	2~3	20. 2	63. 4
実施例8	有	5	4 - 5	5	4 - 5	4~5	18. 6	8. 6

実施例9

ポリエチレンテレフタレート 5 6 d t e x / 2 4 f とビスコースレーヨン 5 6 d t e x / 1 7 f をインターレース混織し、S方向に3 0 0 T / Mの追撚を行った。この混繊糸と 3 3 d t e x のポリエーテル系ポリウレタン繊維(旭化成工業(株)製 商品名 ロイカSC)を用い、2 4 G G で天竺編物を作製した(ポリウレタン繊維の混率は 2.7重量%)。

次いで60℃でプレウエットした後、180℃でプレセットを行い下記条件にて染色を実施した。

染色条件

染 料: ダイアニックス ネービー ブルー(200)

3. 5% om f

分散均染剤: ニッカサンソルト 8000

1g/リットル

酢酸ナトリウム:

0. 5 c c / リットル

Trax, I, J, J, A.

1g/リットル

タンニン酸(50%製品):

1%omf

酒石酸アンチモンナトリウム:

0.5% om f

浴 比:

酢 酸:

1:20

染色温度、時間:

1 2 5 °C × 3 0 分

染色完了後、下記条件にて還元洗浄を実施した。

二酸化チオ尿素

3 g/リットル

苛性ソーダー

2g/リットル

ビスノールUP-10

1 g/リットル

浴 比:

1:60

処理時間、温度:

80℃×20分

処理後は、十分に水洗し、下記条件で染色した。

染 料: スミフィックス ブラック B

4 % o m f

芒 硝:

100g/リットル

ソーダ灰:

20g/リットル

浴 比:

1 : 2 0

染色温度、時間:

60℃×90分

染色後は、水洗し、85℃でソーピングした。処理後は、160 ℃、30秒間の乾熱セットをし仕上げた。

得られた染色物の汗アルカリ堅牢度、洗濯堅牢度、ドライクリーニング液汚染の評価をした。その結果を表りに示す。得られた染色物のポリエーテル系ポリウレタン繊維はほとんど着色していなかった。

比較例10

実施例 9 において、分散染料染色時にタンニン酸、酒石酸アンチモンナトリウムを用いずに染色するほかは全く実施例 9 と同様の染色加工を施し仕上げた。その結果を表 9 に示す。表 9 の結果より、実施例 1 1 の染色方法による染色物は、比較例 1 0 の染色物に比べて、発色性が高く、汗アルカリ堅牢度、洗濯堅牢度が高く、ドライクリーニング液汚染の少ない商品価値の高いものが得られていることが明らかである。

₽ .T	9.91	g ~ ⊅	S ~ Þ	g	S ~ Þ	g	身	9 陽皷実
₽ *09	p .7 I	s ~ 3	3	g	ε ~ z	g	渊	比較例10
無継の 第四書 (1)	(即1)	校三-10 菜 开 菇	菜 爭	母尉変	菜 爭	金帽鱼	類 子香 401473477 一 一 金 東 田 東 の	
44464	新鱼篓	1,74	東本図	星獸光	カキ型	1447千	- 類にいる	

請求の範囲

- 1. 分散染料可染型繊維とポリウレタン繊維からなる混用染色品であって、該混用染色品が少なくとも3級のJIS L-0848 A法による汗アルカリ堅牢度の染色堅牢度を有し、かつその表面色の分光測色L値が大きくても20を超えない染色濃度であってベンゼンアゾ系分散染料を含む分散染料の群から選ばれた分散染料で染色されてなることを特徴とする分散染料可染型繊維とポリウレタン繊維との混用染色品。
- 2. 分散染料可染型繊維とポリウレタン繊維からなる混用染色品であって、少なくとも4級以上のJIS L-0848-A法による汗アルカリ堅牢度の染色堅牢度を有し、かつその表面色の分光測色上値が大きくても20を超えない染色濃度であって複素環アゾ系、縮合系分散染料、ジエステル型分散染料の群から選ばれた分散染料で染色されていることを特徴とする分散染料可染型繊維とポリウレタン繊維との混用染色品。
- 3. 混用染色品を構成して含まれるポリウレタン繊維の着色度が 60以下であることを特徴とする請求の範囲1または2記載の分散 染料可染型繊維とポリウレタン繊維との混用染色品。
- 4. 分散染料可染型繊維とポリウレタン繊維からなる混用染色品が少なくとも3級のJIS L-0886によるドライクリーニングの液汚染評価値を示すことを特徴とする請求項1、2または3記載の分散染料可染型繊維とポリウレタン繊維との混用染色品。
- 5. 分散染料可染型繊維とポリウレタン繊維からなる混用品の分散染料染色方法において、染色に先立って混用品を予め多価金属化合物とタンニン酸が共存する浴で処理するか、あるいは分散染料染色浴に多価金属化合物とタンニン酸を添加して染色することを特徴

とする分散染料可染型繊維とポリウレタン繊維との混用品を分散染料で染色する方法。

- 6. 多価金属化合物がアンチモン系化合物、スズ系化合物、アルミニウム系化合物、亜鉛系化合物、バリウム系化合物、ビスマス系化合物から選ばれた少なくとも一つの化合物であることを特徴とする請求の範囲5記載の分散染料可染型繊維とポリウレタン繊維との混用品を分散染料で染色する方法。
- 7. 多価金属化合物がアンチモン系化合物であることを特徴とする請求の範囲項5記載の分散染料可染型繊維とポリウレタン繊維との混用品を分散染料で染色する方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/06431

	ASSIFICATION OF SUBJECT MATTER nt.Cl ⁷ D06P3/82, D06P3/85, D06P1	/44, D06P3/54, D06P5/00	
Accord	ing to International Patent Classification (IPC) or to both	national classification and IPC	
B. FI	ELDS SEARCHED		
I	an documentation searched (classification system followed nt.Cl ⁷ D06P3/82, D06P3/85, D06P1	L/44, D06P3/54, D06P5/00	
	entation searched other than minimum documentation to the		
W	nic data base consulted during the international search (nar PI (DIALOG)	me of data base and, where practicable, sea	rch terms used)
C. DC	CUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Categor	y* Citation of document, with indication, where a	ppropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	JP, 11-172584, A (NIPPON KAYAK 29 June, 1999 (29.06.99) (Far	U CO., LTD.), mily: none)	5
A	JP, 9-324346, A (Asahi Chemica 16 December, 1997 (16.12.97)	l Industry Co., Ltd.), (Family: none)	1-7
A	JP, 8-209554, A (Toray Industr 13 August, 1996 (13.08.96) (E	ies, Inc.), Family: none)	1-7
A	JP, 6-294078, A (Asahi Chemica 21 October, 1994 (21.10.94)	l Industry Co., Ltd.), (Family: none)	1-7
A	JP, 5-295673, A (Asahi Chemica 09 November, 1993 (09.11.93)	l Industry Co., Ltd.), (Family: none)	1-7
A	JP, 5-279971, A (Asahi Chemica: 26 October, 1993 (26.10.93) (l Industry Co., Ltd.), (Family: none)	1-7
A	JP, 4-185713, A (KURARAY CO., 1 02 July, 1992 (02.07.92) (Fam	LTD.), mily: none)	1-7
X Fu	ther documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.	
"A" doo con "E" ear dat "L" doo cite	cial categories of cited documents: ument defining the general state of the art which is not sidered to be of particular relevance ier document but published on or after the international filing tument which may throw doubts on priority claim(s) or which is d to establish the publication date of another citation or other cial reason (as specified)	"T" later document published after the inter priority date and not in conflict with the understand the principle or theory under document of particular relevance; the cl considered novel or cannot be considered step when the document is taken alone document of particular relevance; the cl	e application but cited to rlying the invention laimed invention cannot be ed to involve an inventive
'O" doc me: 'P" doc	ument referring to an oral disclosure, use, exhibition or other	considered to involve an inventive step combined with one or more other such of combination being obvious to a person of "&" document member of the same patent fa	documents, such skilled in the art
Date of t	re actual completion of the international search February, 2000 (15.02.00)	Date of mailing of the international searc 29 February, 2000 (2)	h report 9 . 02 . 00)
	d mailing address of the ISA/ panese Patent Office	Authorized officer	
Facsimile	No.	Telephone No.	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/06431

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
A	JP, 4-41754, A (UNITIKA Ltd.), 12 February, 1992 (12.02.92) (Family: none)	1-7
	4	
İ		
1		

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl. D06P3/82, D06P3/85, D06P1/44, D06P3/54, D06P5/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl. D06P3/82, D06P3/85, D06P1/44, D06P3/54, D06P5/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (DIALOG)

C. 関連する	5と認められる文献	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, A	JP, 11-172584, A (日本化薬株式会社) 29. 6月. 1999 (29. 06. 99) (ファミリーなし)	5
A	JP, 9-324346, A (旭化成工業株式会社) 16. 12月. 97 (16. 12. 97) (ファミリーなし)	1 -7
A	JP, 8-209554, A (東レ株式会社) 13. 8月. 1996 (13. 08. 96) (ファミリーなし)	1 -7
A	JP, 6-294078, A (旭化成工業株式会社) 21. 10月. 1994 (21. 10. 94) (ファミリーなし)	1 -7

X C欄の続きにも文献が列挙されている。

□ パテントファミリーに関する別紙を参照。

- * 引用文献のカテゴリー
- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す もの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 文献 (理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって て出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理 論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに よって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/06431

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 5-295673, A (旭化成工業株式会社) 9. 11月. 1993 (09. 11. 93) (ファミリーなし)	1 -7
A	JP, 5–279971, A (旭化成工業株式会社) 26. 10月. 1993 (26. 10. 93) (ファミリーなし)	1 -7
A	JP, 4-185713, A (株式会社クラレ) 2. 7月. 1992 (02. 07. 92) (ファミリーなし)	1 -7
A	JP, 4-41754, A (ユニチカ株式会社) 12. 2月. 1992 (12. 02. 92) (ファミリーなし)	1 -7
4		
	,	